

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-284527

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 27/00	L			
	H			
	M			
A 6 1 C 8/00	Z			
C 2 3 C 14/58	C	8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-103423

(22) 出願日 平成6年(1994)4月18日

特許法第30条第1項適用申請有り 1993年10月25日~26日 日本バイオマテリアル学会主催の「第15回日本バイオマテリアル学会大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 村上 晃一

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 鶴飼 英実

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 堀 隆夫

徳島県徳島市八万町大坪232-1

(74) 代理人 弁理士 坂本 徹 (外1名)

(54) 【発明の名称】 生体用金属およびその使用法

(57) 【要約】

【目的】 生体用材料として用いた場合に優れた生体親和性を発揮する生体用金属を提供する。

【構成】 原子%で、Caおよび/またはBa: 0.3~60%、O: 10~60%、残部Tiからなるとともに、Ca、BaおよびTiの各元素のうちの一部は少なくとも下記の化合物として存在する生体親和性に優れた生体用金属。

Ca: CaO₂、および/またはTiCaO₃

Ba: BaO₂、および/またはTiBaO₃

Ti: TiO₂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 純TiまたはTi合金からなる基材の表面の一部に、Caおよび/またはBaとOとTiとを少なくとも含有するとともに、Caおよび/またはBaとTiそれぞれのうちの一部または全部が下記の化合物として存在する表面処理層を備えることを特徴とする生体用金属。

Ca: CaO_2 、および/またはTi CaO 、

Ba: BaO_2 、および/またはTi BaO 、

Ti: TiO_2

【請求項2】 前記Caおよび/またはBaの含有量は総量で0.3原子%以上60原子%以下であり、前記Oの含有量は10原子%以上60原子%以下であり、前記Tiの含有量は5原子%以上80原子%以下であり、さらに $\text{Ca} + \text{Ba} + \text{O} + \text{Ti} \geq 30$ 原子%である請求項1記載の生体用金属。

【請求項3】 純TiまたはTi合金からなる基材の表面の一部に、Caおよび/またはBaとOとを注入することにより、Caおよび/またはBaとOとTiとを少なくとも含有するとともに、Caおよび/またはBaとTiそれぞれのうちの一部または全部が下記の化合物として存在する表面処理層を形成して生体用金属とした後に、当該生体用金属に500nm以下の波長を有する光を照射してから、前記生体用金属を生体内に埋設することを特徴とする生体用金属の使用法。

Ca: CaO_2 、および/またはTi CaO 、

Ba: BaO_2 、および/またはTi BaO 、

Ti: TiO_2

【請求項4】 前記生体用金属を生体内に埋設して使用した後に前記生体用金属に500nm以下の波長を有する光を照射することを特徴とする請求項3記載の生体用金属の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば人工骨や人工歯根といった生体内に埋設されて使用される生体インプラント用の生体用金属およびその使用法に関し、生体インプラントとして用いた場合に優れた生体親和性を発揮する生体用金属とその有効な使用法とを提供しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】生体機能材料としての生体用金属は、筋・骨格系のように、動的な荷重を受ける整形外科用材料や歯科用補綴材としての需要が高まっており、最近、ステンレス鋼やCo-Cr合金等の他、優れた耐蝕性を有することから純TiやTi合金が使用されるようになってきた。

【0003】これらの生体機能材料としての生体用金属に要求される特性の一つに、これら生体用金属を骨や歯根の代替材として使用する場合には骨細胞との生体

親和性等の問題がある。ここで、生体親和性とは骨細胞との「馴染み性」を意味する。そこで、従来から生体用金属の骨細胞との生体親和性等を向上するため、骨の主成分であるハイドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等を生体用金属の基材の表面に溶射法等を用いてコーティングすることが行われてきた。

【0004】しかし、溶射は通常高温で行われるために生体用金属にコーティングされたハイドロキシアパタイトが分解してしまったり、生体用金属の種類によってはハイドロキシアパタイトとの界面で有害物質が生成されるという問題がある。また、生体用金属とハイドロキシアパタイトとの溶射界面の密着強度が低いために剥離してしまうという問題もある。

【0005】そこで、本発明者らは先に特開平5-23361号公報により、有害物質の生成や剥離といった強度上の問題がなく、骨細胞との生体親和性を向上することができる生体用金属およびその表面処理方法を提案した。この提案にかかる生体用金属は、Ti等の金属基材の表面にCaとPの少なくともいずれかと金属基材の原子とを有する1ミクロン以下の厚さの表面処理層、あるいはCaとPの少なくともいずれかとOおよび金属基材の原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層を設けたものであり、金属基材の表面を金属基材の原子と骨の主成分とが存在する状態の表面処理層で覆うことにより骨細胞との生体親和性を高めている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らはさらに鋭意検討を重ねた結果、特開平5-23361号公報により先に提案した生体用金属は、ハイドロキシアパタイト溶射材のように、表面処理層の剥離等は生じず、また生体親和性もハイドロキシアパタイト材と同定度に改善されるものの、よりいっそうの生体親和性の向上を図るべきであることを認識した。

【0007】すなわち、生体用金属の生体親和性は生体内に埋設された生体用金属の表面への生体由来リン酸カルシウム $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$ 等の生成により奏され、よりいっそうの生体由来リン酸カルシウムの生成速度の向上を図る必要がある。

【0008】本発明は、このような従来の技術が有する課題を解決するためになされたものであり、生体用金属として用いた場合に優れた生体親和性を発揮する生体用金属およびその使用法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、純TiまたはTi合金からなる基材の表面にCaおよび/またはBaとOとを含有させた表面処理層を有する生体用金属を構成し、このような生体用金属に特定の波長を有する光を照射すると、表面処理層内に含まれる TiO_2 の働きにより、前記生体用金属の表面における生体由来リン酸カ

10

20

30

40

50

ルシウム生成速度が大巾に上昇するために生体親和性が顕著に改善されるという全く新規な知見に基づいてなされたものであり、具体的には、本発明にかかる生体用金属は、純TiまたはTi合金からなる基材の表面の一部に、Caおよび/またはBaとOとTiとを少なくとも含有するとともに、Caおよび/またはBaとTiそれぞれのうちの一部が下記の化合物として存在する表面処理層を備えることを特徴とするものである。

【0010】ただし、

Ca:CaO₂、および/またはTiCaO₃

Ba:BaO₂、および/またはTiBaO₃

Ti:TiO₂

であり、前記Caおよび/またはBaの含有量は総量で0.3原子%以上60原子%以下であり、前記Oの含有量は10原子%以上60原子%以下であり、前記Tiの含有量は5原子%以上80原子%以下であり、さらにCa+Ba+O+Ti≥30原子%であることが望ましい。

【0011】また、本発明にかかる生体用金属の使用法は、純TiまたはTi合金からなる基材の表面の一部に、Caおよび/またはBaとOとを注入することにより、Caおよび/またはBaとOとTiとを少なくとも含有するとともに、Caおよび/またはBaとTiそれぞれのうちの一部が下記の化合物として存在する表面処理層を形成して生体用金属とした後に、当該生体用金属に500nm以下の波長を有する光を照射してから、前記生体用金属を生体内に埋設することを特徴とするものである。

【0012】ただし、

Ca:CaO₂、および/またはTiCaO₃

Ba:BaO₂、および/またはTiBaO₃

Ti:TiO₂

である。

【0013】また、本発明にかかる生体用金属の使用法は、前記生体用金属を生体内に埋設して使用した後に前記生体用金属に500nm以下の波長を有する光を照射することを特徴とするものである。

【0014】

【作用】本発明にかかる生体用金属およびその使用法を作用効果とともに詳述する。本発明にかかる生体用金属は、基材として純TiまたはTi合金を用い、その表面の一部に、Ca、Ba、CaおよびBaのいずれかとOとTiとを少なくとも含有するとともに、Ca、Ba、CaおよびBaのいずれかとTiそれぞれのうちの一部または全部が下記の化合物として存在する表面処理層が設けられている。

【0015】ただし、

Ca:CaO₂、TiCaO₃、または、CaO₂およびTiCaO₃

Ba:BaO₂、TiBaO₃、または、BaO₂およ

びTiBaO₃

Ti:TiO₂

である。

【0016】なお、純Tiとは工業用純Tiを意味し、Ti合金は合金元素としてCa、P、O、Fe、Al、V、Sn、Pd等を含有する。また、表面処理層におけるCaは例えばイオン注入法により直接に導入されるため、かかる観点からは合金元素としてCaを基材に含有させる必要性に欠けるが、生体親和性のより一層の向上を図る観点からは含有しても構わない。Tiへの添加は、CaはTiに対してほとんど溶解度を持たない元素であって単独で添加してもほとんど溶解しないため、機械的強度の維持および金属組織学的に考えて、例えばリン酸カルシウムの形態で添加することができる。純TiまたはTi合金からなる基材の製造は、例えば粉末冶金法によって行うことができる。

【0017】表面処理層の形成手段は、先に特開平5-23361号公報により詳細に提案した各種表面処理法、例えば、(a)基材の表面を研磨した後、リン酸イオンを含む溶液中で基材を陽極とし、陰極との間に電圧をかけ、電流を流すことによってPと基材であるTiとがともに存在する表面処理層を形成する方法、(b)Caおよび/またはBaとPとの組合わせのうちの一種または二種、さらにはこれらとOを組合わせたイオン注入法やスパッタリング等による表面処理、(c)リン酸イオンおよび/またはカルシウムイオンの含有溶液(例えば、有機イオンを含まないHanks'溶液)への浸漬法等を用いて、純TiまたはTi合金からなる基材の表面の一部にCaおよびBaの1種または2種とOとを析出することにより、行われる。さらに、Ti、CaおよびBaの1種または2種、さらにはOを含む各種の化合物を粉末状とし、これらの化合物粉末を焼結することにより、表面のみならず内部までも前述の表面処理層と同一組成の生体用金属として製造してもよい。

【0018】表面処理層は基材の一部に形成されて、表面処理層を形成しない部分に生体由来リン酸カルシウムが生成される。

【0019】このような本発明にかかる生体用金属の表面処理層には、基材を構成するTiと自然状態での酸化によるO、イオン注入時の温度上昇による酸化、および注入Oとが結合したTiO₂(二酸化チタン)が存在するが、この表面処理層にBaおよびCaの1種または2種が含有される場合には或る特定の範囲の波長を有する光を照射されることにより、生体親和性が顕著に改善される。この理由は次のように考えられる。

【0020】すなわち、光半導体であるTiO₂は水溶液中で500nm以下の波長の光(例えば紫外線)を照射されることにより+の正孔をその表面である前述の表面処理層に有するようになる。このような効果は、表面処理層がCaおよびBaの1種または2種を含有するこ

10

20

30

40

50

とにより著しく加速され、上記の光の照射を中断した後にもある期間だけ持続する。一方、-の電子は生体用金属の伝導部である基材に移動するようになる。このような生体用金属内における分極効果により、水溶液中の TiO_2 部には優先的に $-$ イオンが、伝導部には $+$ イオンが集まる。ところで、生体内の水溶液中には生体から由来する PO_4^{2-} イオンや Ca^{2+} イオンが存在するため、これらの生体内の水溶液中のイオンは上記効果により生体用金属に引き付けられるため、最終的にCaとPを含むリン酸カルシウム（例えば $Ca_{10}(PO_4)_6$ ）として生体用金属の基材の表面に析出するようになる。このようにして、生体内に埋設された生体用金属における基材の生体由来リン酸カルシウムの生成速度が大巾に改善・向上されるため、生体用金属の生体親和性が著しく改善されるようになる。

【0021】本発明にかかる生体用金属の表面処理層の組成の望ましい範囲として、CaおよびBaの1種または2種：総量で0.3~60原子%、O：10~60原子%、Ti：5~80原子%であって、全体の70原子%を越えない量の他の元素が存在してもよい。

【0022】すなわち、CaおよびBaの1種または2種の含有量を、総量で0.3原子%以上60原子%以下に限定するのが望ましいのは、0.3原子%未満であると生体由来リン酸カルシウムの生成速度の上昇が期待できなくなり、一方60原子%を越えると表面 TiO_2 量が相対的に減少し、光半導体的効果が減少するからである。そこで、本発明にかかる生体親和性に優れた生体用材料では、CaおよびBaの1種または2種の含有量は総量で0.3原子%以上60原子%以下に限定することが望ましい。

【0023】Oの含有量を10原子%以上60原子%以下に限定するのが望ましいのは、10原子%未満、または60原子%超であると光半導体的効果が小さくなるからである。そこで、本発明にかかる生体用金属では、Oの含有量は10原子%以上60原子%以下に限定することが望ましい。

【0024】このTiは基材である純TiまたはTi合金のTi原子から供給される。Tiの含有量を5原子%以上80原子%以下に限定するのが望ましいのは5原子%未満または80原子%超であると光半導体的性質が小さくなるからである。そこで、本発明にかかる生体用金属では、Tiの含有量は5原子%以上80原子%以下に限定することが望ましい。

【0025】上記以外の含有元素は必要に応じて含有される任意含有元素であるが、前述の分極効果を強めるため生体用金属全体に導電性を持たせる元素（例えば金属元素）を用いることが望ましく、これらの任意含有元素の含有量は総量で70原子%を越えない量であること、換言すれば、 $Ca + Ba + O + Ti \geq 30$ 原子%であることが望ましい。

【0026】本発明にかかる生体用金属は、前述の構成を有する表面処理層を形成された後、500nm以下の波長を有する光を照射してから生体内に埋設されて使用される。

【0027】そのため、表面処理層に含まれる TiO_2 の有する、生体由来リン酸カルシウムの生成速度増加作用が増加され、生体用金属の表面における生体由来リン酸カルシウムの生成速度が上昇するようになる。したがって、生体親和性が顕著に改善されるようになる。

【0028】照射する光の波長が500nmを越えると上記の生成速度増加作用が認められなくなるため、本発明にかかる生体用金属の使用法では、照射する光の波長を500nm以下に限定する。

【0029】なお、本発明にかかる生体用金属の表面処理層に含まれる TiO_2 には殺菌効果も認められるため、例えば手術後の患部に使用されてその使用に伴う感染症の発生が問題とされるような生体用金属として使用する場合には、生体用金属を生体内に埋設して使用した後に、予め定めた周期で定期的に、または感染症の発生に応じて、表面処理層に500nm以下の波長を有する光を照射することが望ましい。このように一旦生体内に埋設した後も前記光を照射することにより生体内に埋設した後も長期間にわたって生体親和性および殺菌作用をともに維持することができるようになる。なお、このような使用法は再度光を照射するための切開手術を行う必要性が低い歯科用インプラント材について特に好適である。

【0030】

【実施例】以下に、具体的な実施例を示しながら、本発明にかかる生体用金属およびその使用法について説明する。

【0031】本実施例で用いた試料は、純Ti片またはTi合金片（Ti-50原子%A1、Ti-70原子%A1またはTi-90原子%A1）を基材とし、この基材にCaイオンおよび/またはBaイオンをOとともに基材の表面にイオン注入して表面処理層を形成することにより、本発明にかかる生体用金属とした試料である。

【0032】この試料の作成要領について説明する。まず、溶解法によって作製された基材である純Ti片またはTi合金片をイオン注入チャンパ内に置き、この純Ti片またはTi合金片の表面にCaイオンおよびBaイオンの1種または2種をイオン注入法により注入した。イオン注入法によれば、CaイオンおよびBaイオンの1種または2種が基材表面に打ち込まれた状態となって基材の原子と結合するため、密着性が高く従来の溶射法により溶融材料の被膜を基材表面を覆うように形成する場合よりも強い表面処理層を形成することができるようになる。なお、スパッタリング法によってCaおよび/またはBaで形成したターゲットから飛散したCaまたはBaを基材の表面に打ち込んで凝固させる場合にも、

同様に基材の成分との密着性が高く、高温により基材の成分の溶出を招くことなくCaおよびBaの1種または2種を有する表面処理層が形成される。

【0033】なお、イオン注入条件は、18KV、50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、注入量は $10^{15} \sim 10^{18}$ 個/ cm^2 とした。

【0034】このイオン注入の際に、イオン注入チャンバの内部に微量存在するOが純Ti片またはTi合金片の表面にCaイオンおよびBaイオンの1種または2種とともに注入され、あるいは表面近傍のやや温度が上昇した部分でTiの酸化が生じるため、純Ti片またはTi合金片の表面には、Ti、O、CaおよびBaの1種または2種を有するとともにCa、BaおよびTiの各元素のうちの一部は少なくとも、Ca:CaO₂ およびTiCaO₃ の1種または2種、Ba:BaO₂ およびTiBaO₃ の1種または2種、Ti:TiO₂ の化合物として存在する表面処理層を有する生体用金属である試料が形成された。

【0035】ここで、注入するCaおよびBaの1種または2種の量は設定注入量により、Oの量は、イオン注入チャンバ内の残存酸素量により、Tiおよび任意含有元素の量は基材として用いるTi合金片の合金組成を変更することにより、それぞれ適宜コントロールされて、試料の基材の表面に表面処理層が形成された。

【0036】このようにして表面処理層を形成された本*

* 発明にかかる生体用金属の試料のうちの一部について、医療消毒用紫外線ランプにより紫外線（波長：350nm）を30分間照射した。なお、イオン注入後の試料の表面処理層には、TiO₂、TiCaO₃ およびTiBaO₃、CaO₂ およびBaO₂、および任意含有元素の存在が確認された。

【0037】このようにして、Ti含有量、O含有量、さらにはCaおよびBa含有量をそれぞれ調整された多数の試料について、Ca²⁺、PO₄²⁻イオンを含む水溶液（Hanks' 溶液）へ浸漬して37℃に3日間保持した後、試料の表面観察を行って、試料表面に形成されるリン酸カルシウムの生成速度を測定することにより、各試料の生体親和性を判定した。なお、全ての試料について紫外線照射および非照射の実験を行った結果、全ての非照射材において3日間の浸漬実験でリン酸カルシウム析出は認められなかった。

【0038】表1ないし表3には、各試料（試料No. 1～試料No. 68）の基材種および表面処理層の組成と、表面走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察して判定した基材の表面におけるリン酸カルシウムの生成に関する判定結果との関係をまとめて示す。なお、判定基準はリン酸カルシウムが十分に生成したものを○、生成したものの不十分であったものを△とした。

【0039】

【表1】

試料 No.	基 材 種	表面処理層の組成 (原子%)					紫外線 照射の 有無	判 定
		Ca	Ba	O	Ti	残（不純物含）		
1	純Ti	0.000%	0.000	59.977	40.000	0.020	両方	△
2	"	" *	"	19.977	80.000	"	"	△
3	"	0.800	"	59.880	40.000	"	"	○
4	"	"	"	19.880	80.000	"	"	○
5	"	8.000	"	58.980	40.000	"	"	○
6	"	"	"	18.980	80.000	"	"	○
7	"	80.000	"	29.980	40.000	"	"	○
8	"	0.000	0.003%	59.977	"	"	"	△
9	"	"	" *	19.977	80.000	"	"	△
10	"	"	0.800	59.880	40.000	"	"	○
11	"	"	"	19.880	80.000	"	"	○
12	"	"	8.000	58.980	40.000	"	"	○
13	"	"	"	18.980	80.000	"	"	○
14	"	"	80.000	29.980	40.000	"	"	○
15	"	0.003%	0.003%	59.974	"	"	"	△
16	"	0.800%	0.800%	59.880	"	"	"	△
17	"	8.000	"	58.880	"	"	"	○
18	"	"	8.000	58.980	"	"	"	○
19	"	80.000	"	28.980	"	"	"	○
20	"	"	80.000	9.980	80.000	"	"	○
21	50Al	8.000	0.000	80.000	18.500	18.500	"	○
22	"	"	"	80.000	38.500	38.500	"	○
23	"	"	"	10.000	48.500	48.500	"	○

（注）* は本発明の好適範囲を外れることを示す。

【0040】

* * 【表2】

試 料 №	基 材 種	表面処理層の組成 (原子%)					紫外線 照射の 有無	判 定
		Ca	Ba	O	Ti	残(不純物含)		
24	50A1	80.000	0.000	80.000	5.000	5.000	両方	○
25	"	"	"	10.000	80.000	80.000	"	○
26	"	0.000	8.000	80.000	18.500	18.500	"	○
27	"	"	"	80.000	38.500	38.500	"	○
28	"	"	"	10.000	48.500	48.500	"	○
29	"	"	80.000	60.000	5.000	5.000	"	○
30	"	"	"	10.000	80.000	80.000	"	○
31	"	0.800	0.300	80.000	19.700	19.700	"	○
32	"	"	8.000	80.000	33.350	33.350	"	○
33	"	3.000	0.300	10.000	43.350	43.350	"	○
34	"	"	3.000	80.000	17.000	17.000	"	○
35	"	80.000	"	80.000	18.600	18.600	"	○
36	"	"	80.000	10.000	15.000	15.000	"	○
37	70A1	8.000	0.000	80.000	11.100	25.800	"	○
38	"	"	"	80.000	20.100	46.800	"	○
39	"	"	"	10.000	26.100	60.800	"	○
40	"	30.000	"	60.000	3.000	7.000	"	○
41	"	"	"	10.000	18.000	42.000	"	○
42	"	0.000	8.000	80.000	11.100	25.800	"	○
43	"	"	"	80.000	20.100	46.800	"	○
44	"	"	"	10.000	26.100	60.800	"	○
45	"	"	80.000	80.000	3.000	7.000	"	○
46	"	0.000	"	10.000	18.000	42.000	"	○

(注) *は本発明の好適範囲を外れることを示す。

【0041】

【表3】

試料 No.	基 材 種	表面処理層の組成 (原子%)					紫外線 照射の有無	判 定
		Ca	Ba	O	Ti	残(不純物含)		
47	70A1	0.800	0.800	80.000	11.820	27.580	両方	○
48	"	"	3.000	80.000	20.010	46.890	"	○
49	"	3.000	0.300	10.000	28.010	60.680	"	○
50	"	"	3.000	80.000	10.200	23.800	"	○
51	"	30.000	"	80.000	11.100	25.900	"	○
52	"	"	30.000	10.000	9.000	21.000	"	○
53	90A1	2.000	0.000	60.000	3.700	33.300	"	○
54	"	"	"	30.000	6.700	60.300	"	○
55	"	"	"	10.000	8.700	78.300*	"	△
58	"	30.000	"	80.000	1.000	9.000	"	○
57	"	"	"	10.000	8.000	54.000	"	○
58	"	0.000	3.000	60.000	3.700	33.300	"	○
59	"	"	"	30.000	6.700	60.300	"	○
60	"	"	"	10.000	8.700*	78.300*	"	△
61	"	"	30.000	60.000	1.000	9.000	"	○
62	"	"	"	10.000	8.000	54.000	"	○
63	"	0.800	0.300	60.000	3.940	35.480	"	○
64	"	"	3.000	30.000	8.670	60.030	"	○
65	"	3.000	0.300	10.000	8.670*	78.030	"	△
66	"	"	3.000	80.000	3.400	30.600	"	○
67	"	30.000	"	30.000	3.700	33.300	"	○
68	"	"	30.000	10.000	3.000	27.000	"	○

(注) *は本発明の好適範囲を外れたことを示す。

【0042】表1ないし表3において、試料No. 1、2、8、9、15、16、55、60および65は請求項2で規定した本発明の好適範囲を外れた試料であり、その他は本発明の好適範囲に含まれる試料である。

【0043】試料No. 1、2、8、9、15および16は、いずれも、CaおよびBa含有量が本発明の好適範囲の下限を下回るため、リン酸カルシウムが充分には生成されなかった。

【0044】試料No. 55、60および65は、いずれも、Ca+Ba+O+Tiが本発明の好適範囲の下限を下回るため、リン酸カルシウムが充分には生成されなかった。

【0045】上記以外の試料はいずれも本発明の好適範囲内であるため、リン酸カルシウムが充分に生成した。

【0046】表1ないし表3に示した実験結果から、Hanks' 溶液に浸漬した後に効果的にリン酸カルシウムを試料表面に生成させるには、O:10~60原子%、Caおよび/またはBa:0.3~60原子%、残部Ti(特に、Ti:5~80原子%)であること、および任意添加元素は総量で70原子%以下であること、さらには紫外線照射が生体親和性の向上に極めて有効であることがわかる。

【0047】また、図1(a)ないし図1(c)には、それぞれ、比較例としてCaイオンおよびBaイオンを注入していない純Tiからなる生体用金属を同一条件でHanks' 溶液に浸漬したもの、試料No. 5 (Caイオ

ンを注入した純Ti+紫外線30分間照射材)、試料No. 5 (Caイオンを注入した純Ti+紫外線未照射材)について、SEMを用いて撮影した浸漬後の金属組織写真を示す。

【0048】図1(a)から、CaイオンおよびBaイオンの注入を行わないと、表面にはリン酸カルシウムは形成されない。図1(b)に示すように、イオン注入と紫外線照射とを併せて行くと表面には白色のリン酸カルシウムが生成され、特に図1(c)に示すように紫外線照射を行わないとリン酸カルシウムの生成量は確認することが難しいことが分かる。なお、SEMでは、X線光電子分光分析器(XPS)を用いると、Ca注入材は純Tiよりも優れることが分かるが、目に見える程の差は3日間の浸漬では生じない。30日間浸漬すると、両者の差は顕著になる。すなわち、Ca注入チタン(光非照射材)は未処理材と比べて、30日間の浸漬試験では差が生じるが、光照射Ca注入チタン材では3日間で差が顕著になり、それだけリン酸カルシウム析出が加速されたことが分かる。

【0049】

【発明の効果】本発明にかかる生体用金属は、純TiまたはTi合金を基材とし、この基材の表面にCaおよび/またはBaを注入して表面処理層を設けるように構成したため、500nm以下の波長を有する光を照射することにより、表面処理層に含まれるTiO₂の有する前述の分極作用を強化して、生体内における生体用金属表

面への生体由来リン酸カルシウムの生成速度を増加できることとなった。そのため、本発明によれば、生体親和性を大巾に改善できることとなった。

【0050】また、本発明にかかる生体親和性に優れた生体用金属は、純Ti片またはTi合金片からなる基材に表面処理層を有するため、生体用インプラントに求められる強度等は基材により、生体親和性は表面処理層によりそれぞれ確保されることになった。また、表面処理層の形成に溶射を行う必要がないため表面処理層の強度、密着性を十分に確保できるとともに、基材から有害成分が溶出してくるおそれがない。

【0051】また、本発明にかかる生体用金属の使用法によれば、表面処理層に500nm以下の波長の光を照射することにより、生体親和性を大巾に向上するとともに殺菌作用をも付与できる。

【0052】さらに、本発明にかかる生体用金属の使用法によれば、インプラントを生体内に埋設した後にも前記光を被覆層の表面に照射することにより、長期間にわたって生体親和性および殺菌作用をともに維持することができる。

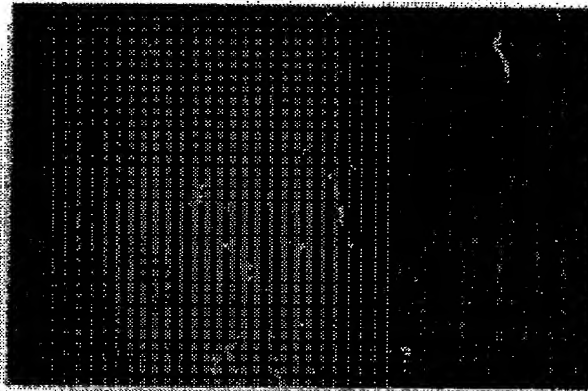
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における試料の金属組織写真の一例であり、図1(a)はCaイオンおよびBaイオンを注入していない純Tiからなる生体用金属をHanks'溶液に浸漬したもの、図1(b)は試料No. 5 (Caイオンを注入した純Ti+紫外線30分間照射材)、図1(c)は試料No. 5 (Caイオンを注入した純Ti+紫外線未照射材)について、表面走査型電子顕微鏡を用いて撮影した浸漬後の金属組織写真を示す。

【図1】

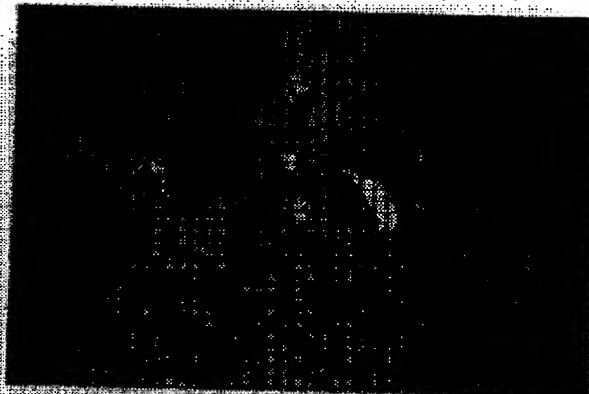
図面代用写真

(a)



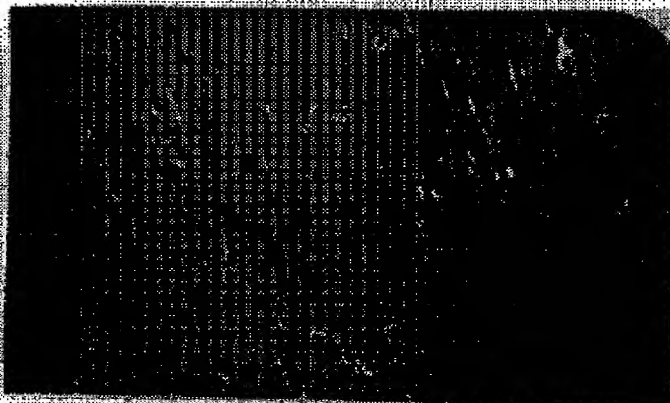
写真

(b)



写真

(c)



写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C 2 3 C 14/48

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8414-4K